

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Rec'd PCT/PTO 23 DEC 2004

13 OCT 2004

PCT

WIPO

PCT



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts O.Z. 6183-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/06356	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17.06.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29.06.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C41/06		
Anmelder OXENO OLEFINCHEMIE GMBH		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.
- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - ☒ Grundlage des Bescheids
 - ☐ Priorität
 - ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 10.01.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.10.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Heibl, C Tel. +49 89 2399-8331 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-20 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-7 eingegangen am 10.05.2004 mit Schreiben vom 07.05.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-7
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-7
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-7
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V -----

Der am 15. März 2002 publizierte Artikel D1 (Angew. Chem.) beschreibt konkret die Telomerisierung von 1,3-Butadien mit Methanol als Nukleophil in Gegenwart eines Monocarben-Pd⁽⁰⁾-Komplexes der dort angegebenen Struktur 5 (s. Figur 1 in D1) als Katalysator. In diesem Artikel wird die Überlegenheit des untersuchten **Carben-Pd-Komplexes 5** hinsichtlich Aktivität und Selektivität gegenüber "Standardkatalysatoren" wie Pd(OAc)₂/3PPh₂ ausdrücklich hervorgehoben und als vielversprechender Ausgangspunkt für die weitere Studien auch mit anderen (noch zu synthetisierenden) Monocarben-Pd⁽⁰⁾-Komplexen dargestellt.

Diesem Stand der Technik gegenüber unterscheidet sich das in der vorliegenden Anmeldung beanspruchte Telomerisierungsverfahren durch den Einsatz einer breiten Palette weiterer Carben-Metall-Komplexen sowie durch das Einsatzmaterial, das jetzt 1,3-Butadien in Mischung mit anderen C₃-, C₄- und/oder C₅-Kohlenwasserstoffen ist, wie sie beispielsweise bei Spalt(Crack)-Prozessen zur Herstellung von Ethen anfallen, in denen Raffineriegase, Naphtha, Gasöl, LPG, NGL etc. umgesetzt werden. Das beanspruchte Verfahren (Anspruch 1) kann somit als neu gelten (Art. 33(2) PCT).

Die mit Blick auf D1 zugrundeliegende Aufgabe kann in der Fragestellung gesehen werden, ob die in D1 vorgeschlagene Telomerisierungsmethode auch auf industriell anfallende 1,3-Butadien enthaltende Mischungen mit C₃₋₅-Schnitten anwendbar sei. Tatsächlich wurde offenbar gefunden, daß die Telomerisierungsreaktion erfolgreich mit der anspruchsgemäß definierten Palette von Carben-Komplexen von Metallen der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente als mögliche Katalysatoren durchführbar ist, wenn in der 1,3-Butadienmischung enthaltene Alkine und ggf. 1,2-Butadien vor der Telomerisierungsreaktion entfernt worden sind. Dazu wurde ein Versuchsbericht vorgelegt, der den Reaktionserfolg in Abhängigkeit des Acetylengehaltes aufzeigt. In der Beschreibung gibt es kein Beispiel hierfür.

Sowohl für das Auffinden von zu in D1 konkret offenbarten Pd⁰-Carben-Komplexkatalysatoren alternativen Möglichkeiten bezüglich Carbenstruktur bzw. Natur des Komplexmetalls ("Metalle der 8. bis 10. Gruppe") wie auch für die Erkenntnis der negativen Reaktionsbeeinflussung durch die Anwesenheit von Alkinen im Einsatzgemisch scheint jedoch D1, als das einzig verfügbare vorveröffentlichte Dokument, keine konkreten Anhaltspunkte zu liefern, die den Fachmann ohne weiteres zur vorliegenden Erfindung geführt haben könnten. Daher kann auch das Vorliegen

einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33(3) PCT) anerkannt werden.

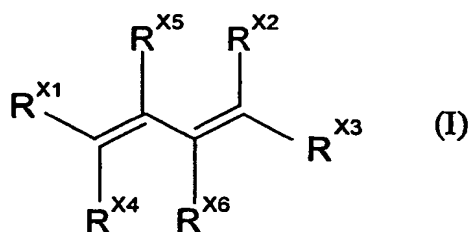
Das beanspruchte Verfahren genügt auch dem Erfordernis der gewerblichen Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT).

(Es sei auch auf das P-Dokument WO 02/100803 A) hingewiesen, das Pd-Komplexe mit Carbenstrukturen vom Typ III und IV für die Telomerisierung nicht cyclischer Olefine beschreibt, wobei jedoch die Carben-Substituenten R^2/R^3 Alkyl- bzw. Arylgruppen darstellen, nicht aber heterocyclische Reste.

Es stellt aber im Rahmen des PCT-Prüfungsverfahrens keinen Stand der Technik nach Art. 33 (2) und (3) dar (vgl. Regel 64 PCT).)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur katalytischen Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I)

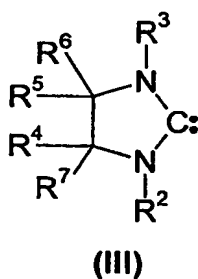


mit mindestens einem Nucleophil,

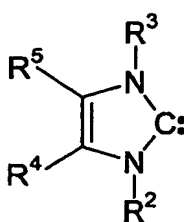
dadurch gekennzeichnet,

dass als nicht cyclische Olefine mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen Mischungen von 1,3-Butadien mit anderen C_3 -, C_4 - und/oder C_5 -Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, wobei Alkine und gegebenenfalls 1,2 Butadien vor der Telomerisationsreaktion entfernt werden, und

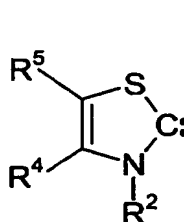
dass als Katalysator Komplexe eingesetzt werden, die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und mindestens einen Carbenligand nach einer der allgemeinen Formeln



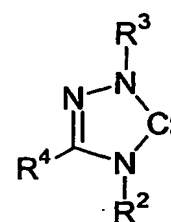
(III)



(IV)



(V)



(VI)

enthalten, mit

R^{X1} , R^{X2} , R^{X3} , R^{X4} , R^{X5} , R^{X6} : gleich H,

R^2 , R^3 :

gleich oder verschieden a) lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

oder b) substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen

oder c) mono- oder polycyclischer, substituierter oder unsubstituierter Heterocyclus mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe N, O, S

R^4, R^5, R^6, R^7 : gleich oder verschiedenen

Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl, Aryl, -CN, -COOH, -COO-Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-Alkyl-, -CO-Aryl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH₂, -NH(Alkyl)-, -N(Alkyl)₂-, -NH(Aryl)-, -N(Alkyl)₂-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten und die Reste R^4 und R^5 auch Teil eines verbrückenden aliphatischen oder aromatischen Ringes sein können,

mit der Maßgabe, das in Kombination mit Pd als Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems R^2 und/oder R^3 die Bedeutung c) hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

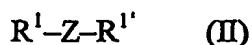
dass R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 oder R^7 jeweils gleich oder verschieden sind und mindestens einen Substituenten aus der Gruppe

-H, -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -COO-Aryl, -OCO-Alkyl, -OCO-Aryl, -OCOO-Alkyl, -OCOO-Aryl, -CHO, -CO-Alkyl, -CO-Aryl, -Aryl, -Alkyl, -Alkenyl, -Allyl, -O-Alkyl, -O-Aryl, -NH₂, -NH(Alkyl), -N(Alkyl)₂, -NH(Aryl), -N(Alkyl)₂, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂ aufweisen, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24, die Alkenylgruppen 2 bis 24, die Allylgruppen 3 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

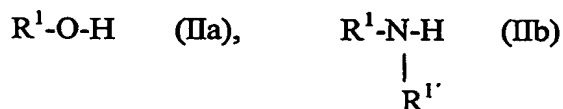
dass ein Nukleophil der Formel (II)



eingesetzt wird, mit

Z gleich O, N(R^{1''}), S(O₂), Si(R^{1'''})(OH), C=O, C(H₂), C(H)(NO₂) oder N(CH₂CH=CH₂)
und R¹, R^{1'} oder R^{1'''} gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare,
5 verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,
Carboxylgruppen oder Arylgruppen bedeuten und die Reste R¹, R^{1'} über kovalente
Bindungen miteinander verknüpft sein können, wobei R¹ und R^{1'} gleich oder
unterschiedlich substituiert sein können,

- 10 4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Nucleophil Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb)



15 eingesetzt werden,

wobei R¹, R^{1'} jeweils gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare,
verzweigte oder cyclische Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe mit 1 bis 22
20 Kohlenstoffatomen, einer Carboxylgruppe oder Arylgruppe bedeuten und die Reste R¹, R^{1'}
über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

- 25 dass als Nucleophil Wasser, Alkohole, Phenole, Polyole, Carbonsäuren, Ammoniak
und/oder primäre oder sekundäre Amine eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

- 30 dass das Verfahren in einem Lösemittel durchgeführt wird, wobei als Lösemittel das
Nucleophil (II) und/oder inerte organische Lösemittel eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Carbenligand zu Metall [Mol/Mol]
0,01 : 1 bis 250 : 1 beträgt.

Translation

Rec'd PCT/PTO

23 DEC 2004

PCT/EP2003/006356

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference O.Z. 6183-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/006356	International filing date (day/month/year) 17 June 2003 (17.06.2003)	Priority date (day/month/year) 29 June 2002 (29.06.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 41/06, C07B 37/02, C07C 67/04, 29/46		
Applicant OXENO OLEFINCHEMIE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>4</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 January 2004 (10.01.2004)	Date of completion of this report 12 October 2004 (12.10.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/EP2003/006356

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-7, filed with the letter of 07 May 2004 (07.05.2004)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The D1 article (Angew. Chem.) published on 15 March 2002 describes concretely the telomerization of 1,3-butadiene with methanol as a nucleophile in the presence of a monocarbene-Pd⁽⁰⁾ complex of the structure 5 specified there (see figure 1 in D1) as a catalyst. In that article, the superiority of the tested carbene-Pd complex 5 over "standard catalysts" such as Pd(OAc)₂/3PPh₂ in terms of activity and selectivity is explicitly emphasized and depicted as a promising starting point for further study, also with other (still to be synthesized) monocarbene-Pd⁽⁰⁾ complexes.

In relation to this prior art, the telomerization method claimed in the present application differs by the use of a wide range of additional carbene-metal complexes and by the feed material, which is currently 1,3-butadiene mixed with other C₃, C₄ and/or C₅ hydrocarbons, as obtained, for example, in cracking processes for producing ethene in which refinery gases, naphtha, gas oil, LPG, NGL, etc. are reacted. The claimed method (claim 1) can therefore be regarded as novel (PCT Article 33(2)).

The problem addressed by the application in light of D1 can be regarded as that of determining whether the telomerization method proposed in D1 can also be used for industrial mixtures with C_{3-5} cuts and containing 1,3-butadiene. It was indeed found that the telomerization reaction can be carried out successfully with the range of carbene complexes of metals of the 8th to 10th groups of the Periodic Table of Elements as possible catalysts when the acetylene hydrocarbons contained in the 1,3-butadiene mixture and optionally 1,2-butadiene are removed prior to the telomerization reaction. In this connection, a test report was provided which shows the success of the reaction as a function of the acetylene content. The description does not contain an example of this.

D1, as the only available prior art document, does not concretely suggest anything to a person skilled in the art that could have readily led to the present invention either in terms of alternatives with regard to carbene structure or nature of the complex metal ("metals of the 8th to 10th groups") in relation to the Pd^0 -carbene complex catalysts concretely disclosed in D1 or in recognizing the negative influence on the reaction due to the presence of acetylene hydrocarbons in the carburizing mixture. An inventive step can therefore be recognized (PCT Article 33(3)).

The claimed method also meets the requirement of industrial applicability (PCT Article 33(4)).

The applicant should note the P document WO 02/100803 A, which describes Pd complexes with carbene structures of type III and IV for the telomerization of non-cyclic olefins, wherein, however, the carbene substituents R^2/R^3 are alkyl or aryl groups, but not heterocyclic groups.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/ 03/06356

However, that document is not considered part of the prior art for the purposes of PCT Article 33(2) and (3) within the PCT examination proceedings (see PCT Rule 64).